

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

T. Ha Horietal,  
9/8/03  
Q77249  
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 9月11日

出願番号  
Application Number:

特願2002-265142

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-265142 ]

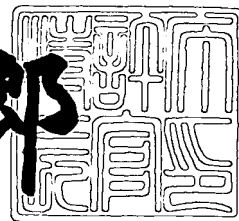
出願人  
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 5月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041185

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P153972  
 【提出日】 平成14年 9月11日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C01G 15/00  
 C01G 19/06  
 B01D 9/02

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
 【氏名】 服部 武司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
 【氏名】 藤原 進治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
 【氏名】 三枝 邦夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093  
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 久保山 隆  
 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 中山 亨  
 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 委任状 1

【援用の表示】 平成 1 4 年 9 月 3 日提出の包括委任状

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化インジウム－酸化錫粉末の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液とアルカリ水溶液とを混合してインジウムと錫とを含有する沈殿を生成させた後、固液分離により得られた沈殿を焼成することによる酸化インジウム－酸化錫粉末の製造方法において、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液として錫イオン中の 2 価の錫イオンの割合が 5 0 重量%以上である水溶液を用いることを特徴とする酸化インジウム－酸化錫粉末の製造方法。

【請求項 2】

インジウムイオンが塩化インジウム由来である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液が、インジウムと錫と酸素とを含有する化合物を塩酸に溶解して得られる水溶液である請求項 1 または 2 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 4】

インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液が、塩化インジウムと塩化第二錫とを含有する水溶液を還元処理して得られた水溶液である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

酸化物に換算した場合に酸化インジウムと酸化錫の合計量に対する酸化錫の量が 2 重量%以上 2 0 重量%以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液をイオン交換樹脂と接触させる工程を含む請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液とアルカリ水溶液との混合を

、40℃以上100℃未満の温度の水に、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液とアルカリ水溶液とを、pHが4以上7以下の範囲に維持されるよう供給して行うことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】

焼成を、ハロゲン化水素ガスおよび／またはハロゲンガスを1体積%以上含有する雰囲気中で、600℃以上1300℃以下の温度範囲で保持して行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】

アルカリ水溶液が水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムの水溶液である請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化インジウム－酸化錫（Indium-Tin-Oxide、酸化インジウムに酸化錫が固溶した物質、以下ITOと略す。）粉末及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、高密度のITO焼結体の製造用に好適なITO粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ITO粉末はITO焼結体の製造用に用いられ、酸化錫を2～20重量%含有する。ITO焼結体はITO薄膜をスパッタ法により製造するためのターゲットとして用いられている。ITO薄膜は、高い導電性と優れた透光性を有するために、液晶ディスプレイ用の透明導電膜として利用されている。

【0003】

高密度のITO焼結体からなるターゲットを用いると、高い導電性を有するITO薄膜を得ることができるので、相対密度が99%以上である高密度の焼結体がターゲット用のITO焼結体として好適であることが知られている。

ITO焼結体はITO粉末を焼結して製造されているので、高密度のITO焼結体を与えるITO粉末が求められている。

## 【0004】

ITO焼結体製造用のITO粉末は、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液からインジウムと錫を含有する沈殿を得て、次いでこれをろ過し、得られた沈殿を焼成することにより製造される。ITO粉末の従来の製造方法においては、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液として、 $\text{InCl}_3$ と4価の錫の塩である $\text{SnCl}_4$ とを水に溶解させた水溶液を用い、その水溶液にアンモニア水等のアルカリ水溶液を滴下し、インジウムと錫とを含有する沈殿を得て、次いでこれを濾過し、得られた沈殿を焼成することにより、ITO粉末を製造している（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。しかし、製造されたITO粉末は高密度のITO焼結体の製造用には充分ではなかった。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開平7-21831号公報

## 【特許文献2】

特開平7-247162号公報

## 【0006】

## 【本発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫とを含有する沈殿を生成させた後、固液分離により得られた沈殿を焼成することによる酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法において、高密度のITO焼結体を与えるITO粉末の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液とアルカリ水溶液とを混合して、インジウムと錫とを含有する沈殿を生成させた後、固液分離により得られた沈殿を焼成することによるITO粉末の製造方法について鋭意検討した結果、該水溶液に含有される錫イオンとして2価の錫イオンが多く含まれる場合に、高密度のITO焼結体を与えるITO粉末が得られることを見出し、

本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち本発明は、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液とアルカリ水溶液とを混合してインジウムと錫とを含有する沈殿を生成させた後、固液分離により得られた沈殿を焼成することによる酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法において、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液として錫イオン中の2価の錫イオンの割合が50重量%以上である水溶液を用いることを特徴とする酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

錫イオンは水溶液中に含有されるときは2価または4価の原子価を示す。本発明の製造方法においては、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液（以下、「原水溶液」ということがある。）に含有される錫イオンとしては、原水溶液に含有されている錫イオンの量全体に対して2価の錫イオンが50重量%以上であり、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。原水溶液に含有される2価の錫イオンが錫イオンの量全体に対して50重量%未満の場合は、沈殿を含有する水溶液から固液分離により沈殿を取り出し、得られた沈殿を焼成して得られるITO粉末には強固な凝集粒子が含まれ、そのため得られたITO粉末を用いてITO焼結体を製造しても高い密度を有するITO焼結体とはならない。

【0010】

本発明の製造方法において、原水溶液は、例えば、塩化インジウム（ $\text{InCl}_3$ ）、硝酸インジウム（ $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ）等の水溶性のインジウム塩と塩化第一錫（ $\text{SnCl}_2$ ）、硫酸錫（ $\text{SnSO}_4$ ）等の2価の水溶性の錫塩を水に溶解させて製造することができる。インジウム塩と錫塩をそれぞれ溶解させて別々の水溶液としてから混合しても、前記の固体のインジウム塩と前記の固体の錫塩を水に加えて共に溶解させて原水溶液としてもよい。塩化インジウムの水溶液または硝酸インジウムの水溶液としては、金属インジウムをそれぞれ塩酸または硝酸に溶解させて製造したものを用いてもよく、塩化第一錫の水溶液も、金属錫を塩酸に

溶解させて製造したものを用いることもできる。金属インジウムと金属錫とを塩酸に加えて溶解させることにより、原水溶液を製造することもできる。

#### 【 0 0 1 1 】

また、原水溶液としては、塩化インジウムと塩化第二錫 ( $\text{SnCl}_4$ ) とを水に溶解させた水溶液に含有される 4 価の錫イオンの少なくとも一部を 2 価に還元したものを用いることができる。あるいは、インジウムと錫と酸素とを含有する化合物を酸に溶解させて得られる溶解液に含有される 4 価の錫イオンの少なくとも一部を 2 価に還元したものを用いることもできる。

#### 【 0 0 1 2 】

インジウムと錫と酸素とを含有する化合物としては、ITO、水酸化インジウム-水酸化錫混合物等が挙げられ、工業的には、ITO 粉末の中で品質規格から外れた製品、ITO 焼結体で品質規格から外れた製品、ITO 焼結体の研削くず、あるいはスパッタリングに使用した使用済み ITO ターゲットから取り出された ITO 焼結体を用いることができる。以下、ITO の使用済みターゲットを用いた方法に関して説明する。

#### 【 0 0 1 3 】

使用済み ITO ターゲットは、ITO 焼結体が銅製のバックングプレートにインジウム半田等により貼付された状態で回収されるため、150～200℃程度に加熱して ITO 焼結体をバックングプレートから剥離する。剥離して取り出した ITO 焼結体にはバックングプレートとの接合に使用したインジウム半田等が付着残留している場合がある。インジウム半田には Cu、Pb 等の不純物が含まれている場合があり、また、ITO 焼結体表面に Si、Al、Fe 等を含有する異物が付着している場合があるため、酸を用いて洗浄し、インジウム半田や異物等を除去しておくことが好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

ITO 焼結体は、酸への溶解速度を向上させるために予め粉碎することが好ましい。粉碎方法としては特に限定されないが、工業的に通常用いられるジョークラッシャー、ロールクラッシャー、ディスクミル、振動ミル等を用いることができ、これら粉碎機の被粉碎物に接触する部分の材質としてはアルミナ、ジルコニ

ア、タングステンカーバイド等のセラミックスが好ましい。粉碎機の材質が金属の場合は、粉碎後のITO焼結体にその金属が付着して汚染が生じ、ITO焼結体を溶解して作製した溶解液（以下、単に溶解液ということがある。）から金属不純物を除去することが必要となるので好ましくない。粉碎後のITO焼結体の大きさとしては必ずしも限定されないが、好ましくは20mm以下、更に好ましくは2mm以下、最も好ましくは0.5mm以下である。

## 【0015】

ITO焼結体を溶解するための酸としては塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられるが、ITOの溶解速度が速い塩酸が好ましく、以下塩酸を用いた場合について説明する。溶解方法は特に限定されないが、反応容器に塩酸と粉碎後のITO焼結体とを仕込み攪拌する等の方法を例示することができる。

## 【0016】

ITO焼結体を酸により溶解するときの温度、時間は特に限定されず、工業的に有利な温度、時間を選択することができ、温度としては通常は40℃以上100℃以下、好ましくは60℃以上80℃以下の温度範囲、溶解時間としては通常は100時間以内、好ましくは50時間以内、さらに好ましくは24時間以内である。ITO焼結体を溶解して得られた溶解液のインジウムの濃度は200g/L以上、さらに300g/L以上とすることが、ITO粉末の生産性の観点から好ましい。

## 【0017】

こうして得られた溶解液には、未溶解のITO焼結体破片や粉碎機の部材から混入したセラミックス粒子が残存する場合もあるが、その場合には濾過等の固液分離によりそれらの固体を除去して液のみを回収する。

## 【0018】

このようにして得られる溶解液中の錫イオンは通常は4価である。この溶解液またはインジウム塩と4価の錫塩を水に溶解させた水溶液を原水溶液として用いる場合は、錫イオンを4価から2価に還元する必要がある。以下、溶解液を用いる場合を例として述べる。

## 【0019】

この還元処理は、溶解液に金属錫を添加して溶解させる方法によって行うことができる。金属錫としては数mm以下程度の粒状のものを用いることができる。その添加量は、溶解液中の錫イオンのうち2価の錫イオンが50重量%以上となる量であればよく、例えば、溶解液中の錫イオンの量の5倍以上の重量の金属錫を溶解液に入れ、反応温度は通常10℃以上90℃以下の範囲、好ましくは20℃以上80℃以下の温度範囲で、通常は6時間以上、好ましくは8時間以上反応させることにより還元処理を行うことができる。このときには還元反応が伴うので、塩酸水溶液中への金属錫の溶解挙動とは異なり、水素ガスの発生が殆ど無い。還元処理は、 $N_2$ 、Ar等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

## 【0020】

また、還元処理は、前記溶解液に金属インジウムを添加して反応させる方法によって行うこともできる。金属インジウムとしては数mm以下程度の粒状のものや板状のものを用いることができるが、好ましくは溶解液中に存在する錫1gに対して金属インジウムの表面積が $2\text{ cm}^2$ 以上、好ましくは $3\text{ cm}^2$ となるように添加する。インジウムの添加重量としては溶解液中の錫イオンの重量の1.3～2.0倍程度が好ましい。還元反応の温度としては、通常は0℃以上50℃以下であり、好ましくは5℃以上40℃以下程度の温度範囲である。高温で反応させると錫の還元が起こらず水素ガスの発生が生じることがあるので好ましくない。この金属インジウムの添加により錫イオンが0価（すなわち金属錫）まで還元されることもあり、その場合は生成した金属錫を除去することができる。

## 【0021】

そして、還元処理後の溶解液から金属錫および／または金属インジウムを除去してインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液、すなわち原水溶液が得られる。このようにして得られた原水溶液中に存在する全ての錫イオンの量に対する2価の錫イオンの重量割合は、本発明の製造方法においては50重量%以上である必要があり、50重量%に満たない場合は、さらに還元処理を行ったり、2価の錫イオンを含有する水溶液を加えるなどして50重量%以上とする。

## 【0022】

必要に応じて、該水溶液中のインジウムイオンと錫イオンの濃度を調整する。

最終的なインジウムイオンと錫イオンの濃度は、最終的に得ようとするITO粉末に含有される錫量に応じて、インジウムイオン濃度との関係で決定すれば良く、酸化物に換算した場合に酸化インジウムと酸化錫の合計量に対する錫の量が2重量%以上20重量%以下が好ましい。錫イオンまたはインジウムイオンの濃度の調整は、別途調製したインジウムの塩酸溶解液あるいは錫の塩酸溶解液を添加したり、別途調製した塩化インジウム水溶液あるいは塩化第一錫水溶液を添加したりすることにより行うことができる。

## 【0023】

原水溶液中には、不純物として例えば、Zr、Al、Si、Fe等が含まれる場合があり、この場合にはカチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂等のイオン交換樹脂と接触させて、これら不純物を除去する工程を含む製造方法が好ましい。特に、ITO焼結体を粉碎し溶解して得られる溶解液を用いる場合は、不純物としてZr、Al、Si、Fe等が含まれる可能性が高く、イオン交換樹脂と接触させて、これら不純物を除去する工程を含む製造方法が好ましい。

## 【0024】

また、原水溶液に含まれる2価の錫イオンは、例えば原水溶液を空気中に放置することによって、容易に酸化され4価の錫イオンに変化する。従って、原水溶液は密栓して、不活性雰囲気中で保存することが好ましい。

## 【0025】

以上のようにしてインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液を得た後、この原水溶液とアルカリ水溶液とを混合してインジウムと錫を含有する沈殿を生成させる。原水溶液とアルカリ水溶液とを混合してインジウムと錫を含有する沈殿を生成させる方法としては、原水溶液及びアルカリ水溶液を、反応槽に入れた水の中に供給することにより行うことができる。

## 【0026】

この場合、用いるアルカリ水溶液としては、アンモニア水や水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液などが挙げられるが、アンモニア水を用いた場合、固液分離や洗浄を行った際に発生する排水中にアンモニアが多量に含まれ、廃水処理にコストがかかるため好ましくない。水酸化ナトリウム水溶液または水酸

化カリウム水溶液を用いる場合、濃度は特に限定されないが、通常 10～50 重量%程度の範囲である。アンモニア水を用いる場合も濃度は特に限定されないが、通常 10～28 重量%程度の範囲である。

## 【 0 0 2 7 】

また、原水溶液及びアルカリ水溶液を、反応槽に入れた水の中に供給する方法としては、例えば、まず反応槽に所定量、所定温度、所定 pH の水（蒸留水あるいはイオン交換水等）を入れて攪拌し、次いで、攪拌を行いながら水中への原水溶液およびアルカリ水溶液の供給を開始し、反応中の pH が 4 以上 7 以下の範囲に維持されるよう、必要量のアルカリ水溶液を供給することにより行うことができる。この pH 範囲に pH を維持して反応させることにより、均一な粒径で、かつ濾過性および乾燥後の解砕性が良好な沈殿が得やすくなる。供給中の pH が 7 を越えた範囲に維持して反応させた場合、ろ過に時間がかかり、乾燥後に固い塊を含み解砕が困難な沈殿が得られるおそれがある。また、pH が 4 未満の範囲に維持して反応させた場合、沈殿とならずに溶液中に溶解している状態のインジウムの量が多くなり、収率が低下するおそれがある。

## 【 0 0 2 8 】

なお、原水溶液及びアルカリ水溶液の供給の初期段階において、pH が 4 以上 7 以下の範囲外に振れる場合がある。特に原水溶液の供給を開始した直後の急激な pH 低下や、アルカリ水溶液の供給による急激な pH の上昇を生じる場合があるが、この現象が供給の初期のみであれば、得られる沈殿の濾過性や乾燥後の解砕性および焼成により得られる ITO 粉末には影響を与えない。なお、前記の供給の初期とは、全供給時間の 10% 以内の時間をいう。

## 【 0 0 2 9 】

また、反応に用いる原水溶液は強酸性を呈するため、原水溶液にアルカリを予め添加して、該水溶液の pH を、インジウムおよび錫の沈殿が生じない程度、例えば pH = 0～1 程度に調整しておくことも、反応中の pH を 4 以上 7 以下の範囲に維持するために好ましい方法の一つとして挙げられる。

## 【 0 0 3 0 】

また、反応槽に入れる水の温度は 40℃ 以上 100℃ 未満が好ましい。水温が

4 0℃未満の場合、得られる沈殿の濾過性が悪化し、濾過に時間がかかり、および乾燥後のケーキが固い塊となり、解砕が困難となるおそれがある。

## 【 0 0 3 1 】

原水溶液の供給速度は、工業的に有利な速度を選ぶことができる。供給速度は、反応槽の容量等により調整することができるが、原水溶液の全量を供給する時間として、通常は 1 0 分以上 3 0 0 分以下、好ましくは 2 0 分以上 2 0 0 分以下である。原水溶液の供給時間が 3 0 0 分を超えると、得られる I T O 粉末中の一次粒子同士の凝集が強くなり、解砕が困難となるおそれがある。

## 【 0 0 3 2 】

原水溶液の供給が終了した後は、インジウムと錫とを含有する沈殿が生成しており、その沈殿を熟成することが好ましい。熟成の方法としては、該沈殿を含有する懸濁液を攪拌または静置する方法等が採用できる。熟成の温度としては、反応温度と同じ 4 0℃以上 1 0 0℃未満が好ましい。この熟成を行うことによって、沈殿の粒子径の均一化が生じるものと思われる。

## 【 0 0 3 3 】

次いで、濾過等により固液分離を行い、インジウムと錫とを含有する沈殿を取り出す。濾過の方法は特に限定されず、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離、フィルタープレス等の工業的に通常用いられる方法が挙げられる。

## 【 0 0 3 4 】

また、濾過による固液分離後の該沈殿には、副生したアルカリ塩類が残存していることがあるため、必要に応じて該沈殿の洗浄を行うことができる。洗浄液としては、蒸留水やイオン交換水等の水、あるいはアンモニア水等を用いることができる。洗浄液にアンモニア水を用いた場合、洗浄時間の短縮効果があること等から好ましい。この場合、アンモニア水の p H としては、好ましくは 8 以上 1 2 以下、より好ましくは p H 9 . 5 以上 1 0 . 5 以下である。p H が 1 2 を超えるアンモニア水を用いて洗浄を行った場合、インジウムと錫を含有する沈殿が再溶解する傾向があり、また、洗浄排水中のアンモニア濃度が高くなり、廃水処理にコストがかかり好ましくない。

## 【 0 0 3 5 】

洗浄によって、インジウムと錫とを含有する沈殿のアルカリ含有量と塩素含有量を低下させることができる。洗浄は、乾燥後に得られる沈殿のアルカリ含有量が200重量ppm以下、さらに好ましくは100重量ppm以下、塩素含有量が10000重量ppm以下、さらに好ましくは5000重量ppmとなるように行うことが好ましく、そのためには、排水中のアルカリイオン濃度が200mg/L以下、より好ましくは100mg/L以下、さらに好ましくは50mg/Lとなるまで行い、また、排水中の塩素イオン濃度が200mg/L以下、より好ましくは100mg/L以下、さらに好ましくは50mg/Lとなるまで行うことが好ましい。

## 【0036】

次いで、固液分離により得られ、インジウムと錫とを含有する沈殿を乾燥することができるが、乾燥と焼成は同時に行うこともできる。乾燥を行う場合、乾燥温度は特に限定されず、沈殿に付着した水分を除去できる程度の温度、例えば90℃以上200℃以下程度の温度範囲で行うことができる。乾燥を行った場合、本願においては得られた該沈殿のBET比表面積は通常は30m<sup>2</sup>/g以下となり、凝集が非常に弱く粉碎が容易なものとなる。

## 【0037】

これに対して、原水溶液として、2価の錫イオンが錫イオン全量の50重量%未満のものを用いた場合には、得られた沈殿を乾燥させた物のBET比表面積は50m<sup>2</sup>/gを超え、極めて微粒子からなる粉末となり、乾燥後の沈殿に固い塊が含まれるので、焼成後に得られるITO粉末にも固い塊が含まれ、高い密度を示すITO焼結体を得られるITO粉末とはならない。

## 【0038】

次に、インジウムと錫とを含有する沈殿を焼成することによってITO粉末とする。

焼成温度は通常は600℃以上1300℃以下の温度範囲であり、好ましくは800℃以上1200℃以下である。

## 【0039】

焼成の雰囲気ガスとしては、塩化水素、臭化水素、沃化水素等のハロゲン化水

素ガス；塩素、臭素、沃素等のハロゲンガス；空気；酸素；窒素；アルゴン等を用いることができる。焼成において少なくとも最高到達温度付近においてはハロゲン化水素ガスおよび／またはハロゲンガスを含有する雰囲気ガスが好ましい。ハロゲン化水素ガスとしては塩化水素ガスが、ハロゲンガスとしては塩素が好ましい。ハロゲン化水素ガスおよび／またはハロゲンガスを含有する雰囲気ガス中での焼成によって、凝集が弱く、特に高い密度のITO焼結体を与えるITO粉末を得ることができる。

## 【 0 0 4 0 】

ハロゲン化水素ガスおよび／またはハロゲンガスを含有する雰囲気中で焼成する場合、雰囲気全体の体積に対して、該ガスの好ましい濃度は1体積%以上、より好ましい濃度は5体積%以上である。ハロゲン化水素ガスおよび／またはハロゲンガスの濃度の上限は特に限定されないが、工業的な生産性の面から、通常は70体積%以下、より好ましくは50体積%以下、さらに好ましくは20体積%以下である。該ガス以外のガスとしてはアルゴン等の不活性ガス、窒素、酸素、空気またはこれらの混合ガスを用いることができる。

## 【 0 0 4 1 】

ハロゲン化水素ガスおよび／またはハロゲンガスを含有する雰囲気ガスを含有する雰囲気ガスは、昇温の過程で600℃以上で導入することが好ましい。600℃未満の温度から前記雰囲気ガスを導入すると、ITOの揮発量が多くなり、収率が低下する等の問題が生ずるおそれがある。また、所定温度で所定時間焼成した後は、前記雰囲気ガスの供給を止め、アルゴン等の不活性ガス、窒素、酸素あるいは空気またはこれらの混合ガスを含有する雰囲気ガスを供給し、冷却することが好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

焼成における雰囲気ガスの圧力は特に限定されず、工業的に用いられる範囲において任意に選ぶことができる。通常は常圧（0.08MPa以上0.12MPa以下）で焼成を行う。

## 【 0 0 4 3 】

適切な焼成の時間は雰囲気ガスの濃度や焼成の温度にも依存するので必ずしも

限定されないが、所定の温度範囲に保持する時間は好ましくは1分以上、より好ましくは10分以上である。

#### 【0044】

焼成装置は必ずしも限定されず、いわゆる焼成炉を用いることができる。特に、ハロゲン化水素ガスおよび／またはハロゲンガスを用いる場合、焼成炉はハロゲン化水素ガス、ハロゲンガスに腐食されない材質で構成されていることが好ましい。さらに雰囲気を調整できる構造を備えていることが望ましい。また、ハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスという腐食性ガスを用いるので、焼成炉は気密性があることが望ましい。

#### 【0045】

工業的には連続方法で焼成することが好ましく、例えば、トンネル炉等を用いることができる。ハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガス雰囲気中で焼成する場合、焼成工程で用いられる装置、坩堝やボートは、アルミナ性、石英性、耐酸レンガあるいはグラファイト製であることが好ましい。

#### 【0046】

上記の製造方法により製造されたITO粉末はBET比表面積径（ITO粉末のBET比表面積とITOの理論密度から求めた値）が、好ましくは0.05  $\mu$ m以上1  $\mu$ m以下、さらに好ましくは0.1  $\mu$ m以上0.5  $\mu$ m以下の均一な一次粒子から構成される。またこれら一次粒子同士の凝集は弱く、焼結用に好適である。

#### 【0047】

また、上記の製造方法により製造されたITO粉末には、アルカリがハロゲン化物としてITO粒子表面に残留している場合があり、焼成後にITO粉末を水で洗浄することによってアルカリ含有量を減少させることができる。こうして、アルカリ含有量が10 ppm以下で、純度99.99%以上のITO粉末を得ることができる。

#### 【0048】

焼成後のITO粉末を水で洗浄する場合、その方法としては、焼成後のITO粉末を所定量の水に添加して、攪拌して分散させスラリー化させた後に、濾過等

の固液分離等を行った後、水を注いで洗浄する方法を採用することができる。濾過の方法は特に限定されず、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離、フィルタープレス等の工業的に通常用いられる方法を挙げることができる。また、焼成後のITO粉末に所定量の水に加えて、攪拌して分散させた後に、得られたITOスラリーのpHを好ましくは6以上9以下、更に好ましくは7以上8以下に調整する方法により、濾過性が改善され短時間で濾過洗浄が終了する。

#### 【0049】

また、得られたITO粉末を粉砕することができる。粉砕方法としては特に限定されるものではなく、例えば通常工業的に用いられる、振動ミル、ボールミルやジェットミル等が挙げられるが、本願発明の製造方法によるITO粉末の粉砕方法としては、ITO粉末中の一次粒子同士の凝集は弱いため、軽度の粉砕、例えばボールミルやジェットミル等により粉砕することができる。またボールミル粉砕に際しては、乾式粉砕または湿式粉砕、またはこれらの組み合わせのいずれの方法も用いることができる。

#### 【0050】

ITO粉末の粉砕に用いられる粉砕容器としてはアルミナ製や樹脂製等のものを用いることができ、粉砕用のボールとしてはアルミナ製、ジルコニア製や樹脂製等のものを用いることができる。ボールミル粉砕の際に粉砕容器やボールからの汚染が少ない、樹脂製の粉砕容器と耐摩耗性の高いジルコニア製の粉砕用ボールを用いることが好ましく、更にボールミル粉砕条件、例えば回転数、粉砕時間等を最適化することで高純度のITO粉末を得ることができる。

#### 【0051】

##### 【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0052】

なお、本発明における各種測定は次のようにして行った。

##### 1. 焼成後に得られたITO粉末の累積粒度分布とBET比表面積の測定

(1) レーザー散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置（島津製作所製、SA

L D - 2 0 0 0 A 型) を用いて累積粒度分布を測定し、累積 5 0 重量%の粒径を平均粒径とした。

### 【 0 0 5 3 】

( 2 ) B E T 比表面積測定装置 ( 島津製作所製、フローソープII 2 3 0 0 型) を用いて B E T 比表面積を測定した。

また次式によって B E T 比表面積径 ( D B E T ) を算出し、一次粒子径の目安とした。

$$D B E T (\mu m) = 6 / (S \times \rho)$$

$$S = B E T \text{ 比表面積 } (m^2 / g)$$

$$\rho = I T O \text{ の理論密度 } (g / cm^3)$$

錫の含有量が酸化物換算で酸化錫として  $(S n O_2 / (I n_2 O_3 + S n O_2)) \times 100 = 10$  重量%の場合は、  
 $\rho$  は 7. 1 6 g / c m<sup>3</sup> である。

### 【 0 0 5 4 】

## 2. I T O 粉末中の塩素含有量測定方法

I T O 粉末中の塩素含有量は、I T O 粉末を水素還元し、排出ガスを水トラップに吸収させ、トラップ中の塩素量をイオンクロマトグラフィーにより定量し測定した。

### 【 0 0 5 5 】

#### 実施例 1

金属インジウム ( 純度 9 9 . 9 9 9 重量% ) を濃度 3 5 重量%の塩酸に溶解して製造した塩化インジウム水溶液 ( I n = 2 3 . 3 重量%含有 ) 5 1 5 1 g に、金属錫 ( 純度 9 9 . 9 9 5 重量% ) を濃度 3 5 重量%の塩酸に溶解した錫塩水溶液 ( S n = 2 3 . 3 重量%含有 ) 5 2 6 g を混合して、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液を調製した。該水溶液中の全ての S n イオンに対する 2 価の S n イオンの割合は 8 5 . 3 重量%であった。インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液中の S n の量は、酸化物に換算して酸化錫として  $(S n O_2 / (I n_2 O_3 + S n O_2)) \times 100 = 10$  重量%であった。次いで濃度 2 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を加えてインジウムイオンと錫イオンとを含有す

る水溶液の pH を 0.5 に調整した。

【0056】

容積 20 L の反応槽内にイオン交換水 6 kg を入れて 55℃ に保持した。この 55℃ のイオン交換水を攪拌しながら、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液と濃度 25 重量% 水酸化ナトリウム水溶液とを、反応中の pH が 5.5 に維持されるように、114 分かけて同時に供給し中和反応を行ってインジウムと錫とを含有する沈澱を生成させた。反応終了後、55℃ にて 30 分攪拌の後に、25 重量% 水酸化ナトリウム水溶液にて pH = 8.0 に調整した。

次いで、沈澱を含有する水溶液から吸引濾過により固液分離を行って沈澱を得た。沈澱は吸引濾過後、漏斗に保持したままアンモニア水により pH = 10 に調整したイオン交換水 5.8 kg を 5 回注いで（合計 29 kg）洗浄した。洗浄 5 回目の洗浄排水のナトリウムイオン濃度は 3.8 mg/L、塩素イオン濃度は 28 mg/L であった。

【0057】

次いで、この沈殿を 140℃ にて乾燥した。乾燥した沈殿の BET 比表面積は  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ナトリウム含有量は 7 重量 ppm で塩素含有量は 5000 重量 ppm であった。そして、前記乾燥させた沈澱を焼成した。沈澱は石英ガラス製のボートに充填した。充填量は約 500 g、充填深さは約 30 mm 程度とした。焼成は石英ガラス製炉芯管を用いた管状炉（東京理化学工業社製）で行った。昇温速度は 5℃/分とした。焼成の雰囲気は当初空気として昇温を開始し、温度が 1000℃ に達してから塩化水素 10 体積% - 窒素 90 体積% からなる雰囲気を導入して雰囲気を切り替え、1100℃ で 40 分間保持して焼成を行った。1100℃ で保持した後、空気を導入して雰囲気を切り替え、室温まで冷却し、目的とする ITO 粉末をボート中に得た。塩化水素は鶴見ソーダ（株）製のボンベ塩化水素（純度 99.9%）を用いた。雰囲気ガス濃度の調整は、流量計を用いたガス流量の調整により行った。粉末を取り出して水洗して ITO 粉末を得た。水洗方法は、焼成後の ITO 粉末を、その重量の 3 倍量のイオン交換水に入れ、30 分攪拌の後に、アンモニア水を添加して pH = 8~9 に調整した後、吸引濾過し、排水中の塩素イオン濃度が 1 mg/L 以下となるまでイオン交換水にて洗浄した。

。洗浄後、130℃にて乾燥した。得られたITO粉末の塩素含有量は10ppm未満、BET比表面積が $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ でBET比表面積径が $0.28 \mu\text{m}$ 、平均粒径が $5.1 \mu\text{m}$ であった。

## 【0058】

また、得られたITO粉末の湿式粉碎を行った。湿式粉碎はボールミルにより行った。ITO粉末100gと、エタノール100gと、直径5mmジルコニアボール1000gとをポリエチレン製500mlポットに入れ、回転数100rpmにて8時間粉碎した。次いで、減圧下にて乾燥し、粉碎ITO粉末を得た。粉碎後に得られたITO粉末のBET比表面積は $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET比表面積径は $0.23 \mu\text{m}$ 、平均粒径は $0.9 \mu\text{m}$ であった。

## 【0059】

粉碎ITO粉末を焼結した。粉碎後のITO粉末を、10MPa ( $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ )に加圧して一軸成形した後、250MPa ( $2.5 \text{ ton}/\text{cm}^2$ )の圧力にてCIP成形を行い、成形体を得た。焼結は常圧の酸素雰囲気中、1500℃の温度範囲に3時間保持して行った。得られたITO焼結体の焼結体密度は $7.12 \text{ g}/\text{cm}^3$ となり、理論密度の99.4%まで高密度化した。

## 【0060】

## 実施例2

まず金属インジウムを塩酸に溶解させた水溶液と、塩化第二錫 ( $\text{SnCl}_4$ ) 水溶液と濃度35重量%塩酸とを混合し、Inイオン濃度が $110 \text{ g}/\text{L}$ 、Snイオン濃度が $12 \text{ g}/\text{L}$ 、水素イオン濃度が $0.9 \text{ mol}/\text{L}$ の水溶液を調整した。次いで、該水溶液526mLに金属錫121.4gを添加して、 $\text{N}_2$ 雰囲気中、70℃にて7時間保持して溶解させた後に未溶解の金属錫を除去することにより、水溶液中の錫を4価から2価に還元するとともに塩化第一錫（金属錫の溶解により生成）を加えた。得られた水溶液中の全てのSnイオンに対する2価のSnイオンの重量割合は、理論計算で99%であった。次いで、インジウムの塩酸溶解液を添加して、錫含有量が酸化物換算で ( $\text{SnO}_2 / (\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ )  $\times 100 = 10$  重量%のインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液を得た。その水溶液に濃度25重量%の水酸化ナトリウムを添加し、pHを0.2

に調整した。得られた水溶液は 7 2 0 m l であり、I n 濃度は 1 5 9 g / L、S n 濃度 1 7 g / L であった。

## 【 0 0 6 1 】

次いで、容積 2 L の反応槽内にイオン交換水 6 0 0 g を入れて 6 0 °C に保持し、攪拌しながら、上記で得られたインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液と濃度 2 5 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液とを、反応中の p H が 5 . 5 に維持されるように、6 0 分かけて同時に供給して中和反応を行ってインジウムと錫を含有する沈殿を生成させた。反応終了後、6 0 °C にて 3 0 分攪拌の後に、濃度 2 5 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液にて p H = 8 . 0 に調整し、更に 4 0 °C まで降温の後に p H = 1 0 . 0 に調整し、得られた沈殿を吸引濾過により採取後、アンモニア水により p H = 1 0 に調整したイオン交換水約 5 8 0 g を 7 回注いで洗浄した。洗浄 7 回目の洗浄排水の塩素イオン濃度は 8 7 m g / L であった。

## 【 0 0 6 2 】

次いで、この沈殿を 1 3 0 °C にて乾燥した。乾燥した沈殿の平均粒径は 5 . 0  $\mu$  m、B E T 比表面積は 1 6 m<sup>2</sup> / g であり、乾燥品の解砕は容易であった。次に、上記乾燥物を実施例 1 と同じ炉を用いて実施例 1 と同様に炉内に設置し、1 0 9 0 °C までは空気のみを流し、1 0 9 0 °C から 1 0 体積 % 塩化水素 - 9 0 体積 % 窒素からなるガスを流して雰囲気を切り替え、1 0 9 0 °C で 6 0 分間保持して焼成した。得られた粉末を実施例 1 と同様に水洗して I T O 粉末を得た。得られた I T O 粉末の B E T 比表面積は 3 . 8 m<sup>2</sup> / g、B E T 比表面積径は 0 . 2  $\mu$  m、平均粒径は 4 . 2  $\mu$  m であった。

## 【 0 0 6 3 】

また、得られた I T O 粉末を実施例 1 と同様に湿式粉碎し、B E T 比表面積が 5 . 0 m<sup>2</sup> / g、B E T 比表面積径が 0 . 1 7  $\mu$  m、平均粒径が 0 . 8  $\mu$  m の粉碎 I T O 粉末を得た。

## 【 0 0 6 4 】

粉碎して得られた I T O 粉末を実施例 1 と同様に焼結した結果、焼結体密度は 7 . 1 1 g / c m<sup>3</sup> となり、理論密度の 9 9 . 3 % にまで高密度化した。

## 【 0 0 6 5 】

## 実施例 3

インジウムと錫の水酸化物 143.8 g ( $\text{In} = 90.1 \text{ g}$ 、 $\text{Sn} = 8.8 \text{ g}$  含有)と金属錫(純度 99.995%) 45.6 g を 1 L セパラブルフラスコに投入し、更に濃度 35 重量%の塩酸 268 ml を添加して、75℃にて 6 時間保持して、Sn を還元しつつ金属錫と前記水酸化物の溶解を行った。その後、未溶解の金属錫を水溶液から除去し、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液を得た。この水溶液中の全ての Sn イオンに対する 2 価の Sn イオンの割合は、理論計算で 83 重量%であった。次いで、インジウムの塩酸溶解液を添加して、酸化物換算で  $(\text{SnO}_2 / (\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)) \times 100 = 10 \text{ 重量\%}$  とし、濃度 25 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH を 0.2 に調整した。得られたインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液中の In イオンの濃度は 17.0 重量%、Sn イオンの濃度は 1.8 重量%であった。

## 【0066】

次いで、容積 2 L の反応槽内にイオン交換水 600 g を入れて 60℃に保持した。この 60℃のイオン交換水を攪拌しながら、上記で得られたインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液 703.4 g と、濃度 25 重量%の水酸化ナトリウム水溶液とを、反応中の pH が 5.5 に維持されるように、60 分かけて同時に供給して中和反応を行ってインジウムと錫を含有する沈殿を生成させた。反応終了後、60℃にて 30 分攪拌の後に、濃度 25 重量%水酸化ナトリウム水溶液にて pH = 9.8 に調整し、得られた沈殿を吸引濾過により採取後、アンモニア水にて pH = 10 に調整したイオン交換水約 580 g を 5 回注いで洗浄した。洗浄 5 回目の洗浄排水の塩素イオン濃度は 20 mg/L であった。

## 【0067】

次いで、この沈殿を 130℃にて乾燥した。乾燥した沈殿の平均粒径は 4.5  $\mu\text{m}$ 、BET 比表面積は 17  $\text{m}^2/\text{g}$  であり、乾燥品の解砕は容易であった。次に、乾燥後の沈殿を実施例 2 と同様にして焼成し、実施例 1 と同様にして水洗して ITO 粉末を得た。得られた ITO 粉末の BET 比表面積が 3.7  $\text{m}^2/\text{g}$ 、BET 比表面積径が 0.23  $\mu\text{m}$ 、平均粒径が 4.0  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0068】

また、該 I T O 粉末を実施例 1 と同様にして湿式粉碎することによって、B E T 比表面積が  $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が  $0.8 \mu\text{m}$  の粉碎 I T O 粉末が得られた。

## 【 0 0 6 9 】

粉碎して得られた I T O 粉末を実施例 1 と同様にして焼結した結果、焼結体密度は  $7.10 \text{ g}/\text{cm}^3$  となり、理論密度の 99.1% にまで高密度化した。

## 【 0 0 7 0 】

## 比較例 1

インジウムと錫とを含有する水酸化物 (I n : 57.9 重量%, S n : 6.2 重量% 含有)  $2072 \text{ g}$  を濃度 35 重量% の塩酸  $3845 \text{ g}$  に溶解させた。得られた水溶液中の全ての錫イオンに対する 2 価の錫イオンの割合は 0 重量% であった。次いで濃度 25 重量% の水酸化ナトリウム水溶液を加えてインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液の p H を 0.4 に調整した。

## 【 0 0 7 1 】

容積  $20 \text{ L}$  の反応槽内にイオン交換水  $6 \text{ kg}$  を入れて  $55^\circ\text{C}$  に保持した。この  $55^\circ\text{C}$  のイオン交換水を攪拌しながら、インジウムイオンと錫イオンを含有する水溶液と濃度 25 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を、反応中の p H が 5.5 に維持されるように、121 分かけて同時に供給し、中和反応を行ってインジウムと錫とを含有する沈澱を生成させた。反応終了後、 $55^\circ\text{C}$  にて 30 分攪拌の後に、濃度 25 重量% 水酸化ナトリウム水溶液にて p H = 8.0 に調整した。次に、得られた沈澱を吸引濾過後、アンモニア水にて p H = 10 に調整したイオン交換水  $5.8 \text{ kg}$  を 5 回注いで洗浄した。洗浄 5 回目の洗浄排水のナトリウムイオン濃度は  $58 \text{ mg}/\text{L}$ 、塩素イオン濃度は  $260 \text{ mg}/\text{L}$  であった。

## 【 0 0 7 2 】

次いで、この沈殿を  $140^\circ\text{C}$  にて乾燥した。乾燥した沈殿の B E T 比表面積は  $5.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ナトリウム含有量は 150 重量 p p m で塩素含有量は 2800 重量 p p m であった。次に、得られた沈澱を実施例 1 と同様にして焼成した。得られた I T O 粉末の塩素含有量は 63 重量 p p m、B E T 比表面積は  $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、B E T 比表面積径は  $0.26 \mu\text{m}$ 、平均粒径は  $1.6 \mu\text{m}$  であった。

## 【 0 0 7 3 】

また、得られた I T O 粉末を実施例 1 と同様にして湿式粉碎した結果、B E T 比表面積が  $3.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、B E T 比表面積径が  $0.21 \mu\text{m}$ 、平均粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  の粉碎 I T O 粉末となった。

## 【 0 0 7 4 】

粉碎後に得られた I T O 粉末を実施例 1 と同様にして焼結した結果、焼結体密度は  $6.84 \text{ g}/\text{cm}^3$  となり、理論密度の 95.6% にまでしか密度は上がらなかった。

## 【 0 0 7 5 】

## 実施例 4

使用済みの I T O ターゲット粉碎品（大きさ約  $10 \sim 20 \text{ mm}$  角） $814 \text{ g}$  と 35 重量%塩酸水溶液  $716 \text{ g}$  を 2 L セパラブルフラスコに仕込み、 $80^\circ\text{C}$  で 40 時間溶解した後、未溶解 I T O を除去して、 $\text{In} = 311 \text{ g}/\text{L}$ 、 $\text{Sn} = 34 \text{ g}/\text{L}$ 、 $\text{Zr} = 0.0354 \text{ g}/\text{L}$ 、水素イオン濃度  $3.2 \text{ mol}/\text{L}$  の I T O 溶解液を得た。次いで該溶解液をイオン交換水にて希釈して水素イオン濃度を  $1.4 \text{ mol}/\text{L}$  に調整後、カチオン交換樹脂（商品名：デュオライト C 255 L F H）を充填したカラムに  $1.5 \text{ ml}/\text{分}$  の速度で通液して不純物 Z r を除去して、 $\text{In} = 142 \text{ g}/\text{L}$ 、 $\text{Sn} = 15.7 \text{ g}/\text{L}$ 、 $\text{Zr} \leq 0.0001 \text{ g}/\text{L}$  の I T O 精製溶解液を得た。次いで、I T O 精製溶解液  $563 \text{ mL}$  に金属錫（純度 99.995%） $177.8 \text{ g}$  を添加して、 $70^\circ\text{C}$  にて 7 時間保持して反応させた後に未溶解の金属錫を除去することにより、4 価の錫イオンを 2 価に還元するとともに、塩化第一錫を加えた。錫塩水溶液中の全ての S n イオン量に対する 2 価の S n イオンの割合は、理論計算で 99 重量%であった。次いで、インジウムの塩酸溶解液を添加して、インジウムイオンと錫イオンを含有する水溶液の錫含有量を酸化物換算で  $(\text{SnO}_2 / (\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)) \times 100 = 10 \text{ 重量\%}$  とし、濃度 25 重量%の水酸化ナトリウムを添加し、p H を 0.02 に調整して  $\text{In} = 191 \text{ g}/\text{L}$ 、 $\text{Sn} = 20 \text{ g}/\text{L}$  のインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液  $627 \text{ mL}$  を得た。

## 【 0 0 7 6 】

次いで、容積 2 L の反応槽内にイオン交換水 6 0 0 g を入れて 6 0 °C に保持した。この 6 0 °C のイオン交換水を攪拌しながら、上記で得られたインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液と、濃度 2 5 重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、反応中の pH が 5 . 5 に維持されるように、5 8 分かけて同時に供給し中和反応を行ってインジウムと錫を含有する沈澱を生成させた。反応終了後、5 5 °C にて 3 0 分攪拌の後に、濃度 2 5 重量%水酸化ナトリウム水溶液にて pH = 9 . 7 に調整して、得られた沈澱を吸引濾過により採取後、アンモニア水にて pH = 1 0 に調整したイオン交換水約 5 8 0 g を 5 回注いで洗浄した。洗浄 5 回目の洗浄排水の塩素イオン濃度は 2 0 m g / L であった。

## 【 0 0 7 7 】

次いで、この沈澱を 1 3 0 °C にて乾燥した。乾燥した沈澱の平均粒径は 4 . 4  $\mu$  m、B E T 比表面積は 2 2 m<sup>2</sup>/g であり、乾燥品の解砕は容易であった。また、乾燥後の沈澱の不純物含有量は Al  $\leq$  3 重量 p p m、Si = 7 重量 p p m、Fe = 3 重量 p p m、Cu  $\leq$  3 重量 p p m、Pb  $\leq$  1 重量 p p m、Zn  $\leq$  3 重量 p p m と非常に少なく、高純度であった。次に、上記乾燥後の沈澱を実施例 2 と同様にして焼成し、得られた粉末を実施例 1 と同様にして水洗して I T O 粉末を得た。得られた I T O 粉末の B E T 比表面積が 3 . 9 m<sup>2</sup>/g、B E T 比表面積径が 0 . 2 1  $\mu$  m、平均粒径は 4 . 0  $\mu$  m であった。また、該粉末の不純物含有量は Al  $\leq$  5 重量 p p m、Si = 4 2 重量 p p m、Fe  $\leq$  5 重量 p p m、Cu  $\leq$  5 重量 p p m、Pb  $\leq$  1 重量 p p m、Zn  $\leq$  5 重量 p p m と少なく、9 9 . 9 9 重量%以上の純度を有する高純度の I T O 粉末であった。

## 【 0 0 7 8 】

また、該 I T O 粉末を実施例 1 と同様にして湿式粉砕することによって、B E T 比表面積が 5 . 1 m<sup>2</sup>/g、B E T 比表面積径が 0 . 1 6  $\mu$  m、平均粒径が 0 . 9  $\mu$  m の粉砕 I T O 粉末が得られた。

## 【 0 0 7 9 】

粉砕して得られた I T O 粉末を実施例 1 と同様にして焼結した結果、焼結体密度は 7 . 1 4 g / c m<sup>3</sup> となり、で、理論密度の 9 9 . 7 % にまで高密度化した。

## 【 0 0 8 0 】

## 比較例 2

実施例 4 と同様にして I T O 溶解液を得て、水素イオン濃度を  $1.0 \text{ mol/L}$  とし、次いで該溶解液をカチオン交換樹脂（商品名：モノスフィア-650C）を充填したカラムに  $1.5 \text{ ml/分}$  の速度で通液して不純物  $Zr$  を除去して、 $In = 214 \text{ g/L}$ 、 $Sn = 23 \text{ g/L}$ 、 $Zr = 0.001 \text{ g/L}$  の I T O 精製溶解液を得た。次いで、該 I T O 精製溶解液を還元処理することなく、該 I T O 精製溶解液（イオンジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液） $715 \text{ ml}$  に濃度 20 重量%の水酸化ナトリウムおよび濃度 35 重量%の塩酸を用いて pH を 0.4 に調整した。得られたインジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液は  $890 \text{ ml}$  で、 $In$  の濃度は  $172 \text{ g/L}$ 、 $Sn$  の濃度は  $19 \text{ g/L}$  であった。

## 【 0 0 8 1 】

次いで、容積 5 L の反応槽内にイオン交換水  $765 \text{ g}$  を入れて  $60^\circ\text{C}$  に保持した。この  $60^\circ\text{C}$  のイオン交換水を攪拌しながら、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液と濃度 25 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を、反応中の pH が 5.5 に維持されるように、120 分かけて同時に供給し中和反応を行ってインジウムと錫を含有する沈澱を生成させた。反応終了後、 $55^\circ\text{C}$  にて 30 分攪拌の後に、濃度 25 重量%の水酸化ナトリウム水溶液にて  $\text{pH} = 8$  に調整し、得られた沈澱を吸引濾過によって回収後、アンモニア水にて  $\text{pH} = 10$  に調整したイオン交換水約  $740 \text{ g}$  を 7 回注いで洗浄した。洗浄 7 回目の洗浄排水の塩素イオン濃度は  $49 \text{ mg/L}$  であった。

## 【 0 0 8 2 】

次いで、この沈殿を  $130^\circ\text{C}$  にて乾燥した。乾燥した沈殿の平均粒径は  $5.0 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積は  $58 \text{ m}^2/\text{g}$  と微粒であり、強固な塊状となり解砕は容易ではなかった。次に、上記乾燥した沈澱を実施例 1 と同じ炉を用いて実施例 1 と同様にして沈澱を炉内に設置し、 $1050^\circ\text{C}$  までは空気を流し、 $1050^\circ\text{C}$  からは 10 体積%塩化水素-90 体積%窒素を流して雰囲気を切り替え、更に昇温して、 $1100^\circ\text{C}$  で 40 分間保持して焼成した。焼成後に得られた粉末を実施例 1 と同様にして水洗して I T O 粉末を得た。得られた I T O 粉末の BET 比表面

積は  $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET比表面積径が  $0.32 \mu\text{m}$ 、平均粒径は  $4.5 \mu\text{m}$  であった。

【0083】

また、得られたITO粉末を実施例1と同様にして湿式粉碎することによって、BET比表面積が  $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET比表面積径が  $0.21 \mu\text{m}$ 、平均粒径が  $1.1 \mu\text{m}$  の粉碎ITO粉末が得られた。

【0084】

粉碎して得られたITO粉末を実施例1と同様にして焼結した結果、焼結体密度は  $6.90 \text{ g/cm}^3$  となり、理論密度の96.4%までにしかなかった。

【0085】

【発明の効果】

本発明の製造方法によるITO粉末は、ITO焼結体製造用の原料粉末として使用した場合、高い密度のITO焼結体を得られ、得られた焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた場合、高い導電性を有するITO薄膜を得ることができ、一方、本発明の製造方法によるITO粉末は、均一で微細な一次粒子からなるので、透明導電性のフィラー用途としても適しているので、本発明は工業的に極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫とを含有する沈殿を生成させた後、固液分離により得られた沈澱を焼成することによる酸化インジウム－酸化錫粉末の製造方法において、高密度のITO焼結体を与えるITO粉末の製造方法を提供することにある。

【解決手段】

インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液とアルカリ水溶液とを混合してインジウムと錫とを含有する沈殿を生成させた後、固液分離により得られた沈澱を焼成することによる酸化インジウム－酸化錫粉末の製造方法において、インジウムイオンと錫イオンとを含有する水溶液として錫イオン中の2価の錫イオンの割合が50重量%以上である水溶液を用いる酸化インジウム－酸化錫（ITO）粉末の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社